

## APLICAÇÃO DE FILMES FINOS NA CRIAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS PELO CORANTE EXTRAÍDO DA *THUNBERGIA ERECTA*

Daniel da Motta Sampaio, mottasampaio@gmail.com<sup>1</sup>  
Breno Christianes Ferreira, brenocferreira2009@hotmail.com<sup>1</sup>  
Rajendran Suresh Babu, ryesbabu@gmail.com<sup>1</sup>  
Ana Lucia Ferreira de Barros, ana.barros@cefet-rj.br<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Avenida Maracanã, 229, Rio de Janeiro, RJ.

**Resumo:** As células solares sensibilizadas por corantes (DSSC's) podem ser consideradas um importante recurso energético nos últimos anos devido ao seu baixo custo de fabricação em comparação com células solares à base de silício e células de filmes finos. Uma DSSC típica consiste em três componentes principais: um foto-anodo semicondutor sensibilizado com corante, um eletrólito com um par redox e um contra eletrodo de material condutor. Os corantes naturais contendo antocianinas foram extraídos de flores e vegetais por simples técnicas de extração e utilizados como foto-sensibilizadores nas células solares. Para este trabalho foi utilizado o corante extraído das flores da planta manto-de-rei (*Thunbergia erecta*). Filmes com semicondutores nanoestruturados foram construídos e caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os espectros no FTIR foram obtidos após a sensibilização do corante na camada do anodo revestido de TiO<sub>2</sub>, para identificar o comportamento de absorbância dos diversos comprimentos de onda na faixa do infravermelho, de acordo com os modos de vibração dos grupos funcionais presentes nas moléculas do corante. A análise do desempenho fotovoltaico foi realizada para compreender o efeito sobre o foto-anodo e a interação com os corantes sobre a eficiência da célula. O aumento da corrente de curto-circuito e a estabilidade química do dispositivo revelam as características promissoras para ampliar a fabricação de DSSC's à base de corantes naturais para produção em grande escala.

**Palavras-chave:** células solares, corantes naturais, filmes finos, semicondutores nanoestruturados

### 1. INTRODUÇÃO

Energias renováveis são o foco do século XXI, e sabendo-se que o fim dos combustíveis fósseis chegará um dia, há uma grande demanda para a criação de equipamentos e dispositivos que satisfaçam nossa demanda energética atual, que, contudo, utilizem como fonte energias renováveis, que não possam ser esgotadas e que não afetem o meio ambiente ou pelo menos não de forma tão grave quanto a queima de combustíveis fósseis. Entre elas, a energia solar se torna uma escolha interessante, considerando-se que as células fotovoltaicas são empregadas para converter energia solar em energia elétrica. A partir da variedade de células solares, as DSSC's (células solares sensibilizadas por corantes), são consideradas como uma alternativa promissora para as células solares à base de silício devido ao baixo custo de fabricação e eficiência de conversão razoavelmente alta (Grätzel, 2013).

As DSSC's são compostas por estruturas semicondutoras nanoestruturadas, sobre as quais é feita a aplicação de um corante orgânico, que terá a função de absorver os fótons de luz e, uma vez que os mesmos estejam excitados, transferirão elétrons até a superfície condutora, obtendo assim, o efeito fotovoltaico (Jasim, 2011).

Uma DSSC é composta por um foto-anodo – filme fino semicondutor nanoporoso depositado em substrato de vidro revestido por ITO (óxido de estanho dopado por índio) e sensibilizado por corante –, um foto-catodo composto de material condutor e o intermediário dos dois, um eletrólito.

No geral, a célula funciona como uma pilha, em que um anodo cede elétrons para o contra eletrodo (catodo). Assim, ocorre oxidação e redução respectivamente, e por fim, o fluxo de elétrons dá origem à corrente elétrica. O eletrólito é o intermediário entre os dois eletrodos, fechando o circuito interno da célula. Quando os elétrons são injetados no óxido, o corante oxida, e a regeneração do mesmo é feita pelo eletrólito, que cede elétrons para o mesmo, que por sua vez é regenerado pelo contra eletrodo (Sampaio, 2016), conforme ilustrado na Fig. 1.

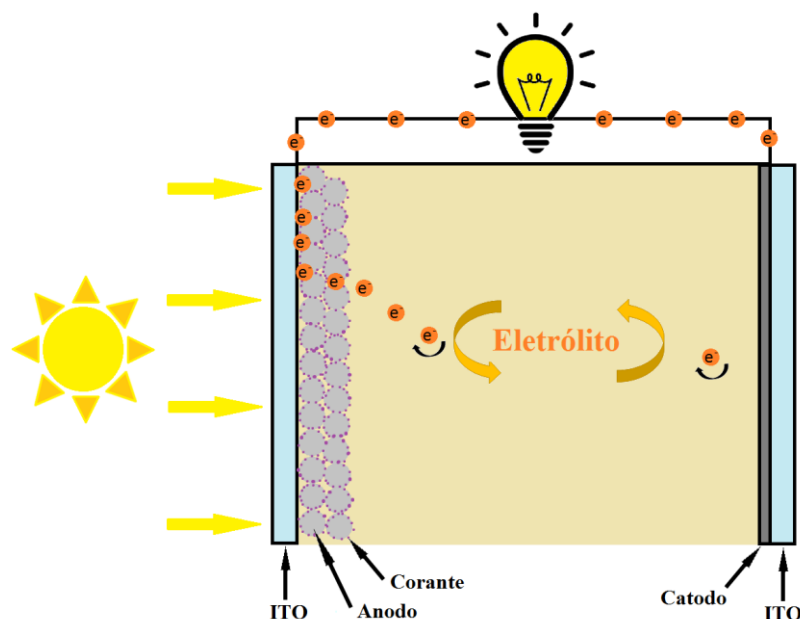


Figura 1. Princípio de funcionamento de uma DSSC.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente as placas de vidro condutor  $\text{SnO}_2$  dopado com índio (película ITO) são lavadas com álcool isopropílico e logo depois levadas ao ultrassom para uma limpeza adicional com detergente Triton X-100 por 30 minutos. Para retirar os resíduos do Triton X-100, lava-se com água destilada e em sequência é usada acetona para remover materiais orgânicos. Posteriormente, a secagem da superfície é feita a  $350^\circ\text{C}$ , por sopro de ar quente. Os filmes finos do anodo de  $\text{TiO}_2$  foram depositados sobre o vidro ITO (foto anodo), e foram preparados com 0,5 g do nanopó do anodo semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ), 7 mL de Triton X-100 e 1 mL de  $\text{HNO}_3$ . Já no contra eletrodo, um vidro condutor revestido com uma mistura de pó de grafite, 5 mL de Triton X-100 e 1 mL de  $\text{HNO}_3$  foi preparado. As deposições das soluções preparadas são realizadas pelo método de *spin coating*. Os filmes revestidos em vidro ITO foram recozidos a  $450^\circ\text{C}$  durante 30 minutos em um forno de mufla, a fim de mudar a estrutura do óxido de amorfo para anatase (Subramanian *et al*, 2013).

O corante é preparado da seguinte maneira: é feita a lavagem das flores com álcool isopropílico e posteriormente, é feita a secagem a temperatura ambiente (no caso da *Thunbergia erecta* são utilizadas apenas as pétalas). Após a secagem, as flores são mergulhadas em álcool etílico e a mistura permanece alguns minutos no agitador magnético. Neste trabalho o corante foi obtido através das flores da planta manto-de-rei (*Thunbergia erecta*). Após o preparo do corante, a película revestida pelo anodo é submergida na solução de corante por 24h à temperatura ambiente, de modo que o corante pôde ser adsorvido adequadamente na superfície do filme (Fig. 2). O foto-anodo preparado é colocado no topo do contra eletrodo e unidos firmemente. Um eletrólito líquido (solução de iodo e polivinilpirrolidona) é então injetado entre os dois eletrodos, finalizando a construção da célula solar.



Figura 2: Fotografia do fotoanodo sensibilizado com o corante extraído da *Thunbergia erecta*.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) foi utilizada para obter um espectro infravermelho de absorção, emissão e fotocondutividade das DSSC's. Um espectrômetro FTIR coleta dados de alta resolução em uma ampla faixa espectral e pode ser usado para identificar as características da composição da DSSC em análise (Liu *at al*, 2013)

A análise do FTIR mostrou-nos que algumas frutas e flores com alta concentração de moléculas de antocianina apresentaram melhor eficiência como corante e podem ser utilizadas para a sensibilização dos filmes finos do anodo. Este pigmento é notável por sua rápida absorção em óxidos de semicondutores, especialmente o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), devido a sua alta atividade fotocatalítica e estabilidade química.

A Figura 3 exibe o espectro FTIR de um anodo de  $\text{TiO}_2$  com o corante extraído da *Thunbergia erecta* e mostra a maioria dos picos característicos da antocianina presentes na amostra. Os contaminantes também podem ser identificados com a análise FTIR, como pode ser observado pela banda forte de H-O-H presente na região entre 3000 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  (presença de água na amostra, o que afeta o desempenho geral do corante). Como pode ser visto, a região espectral entre 1600 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  admite a absorção infravermelha de C=C e pode estar relacionada ao modo de vibração de estiramento do C=C aromático na molécula de antocianina. Consequentemente, o pico a 1630  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração de alongamento da ligação dupla C=C. A banda larga na faixa de 2000 a 2100  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença do modo vibracional de alongamento C-O-C.

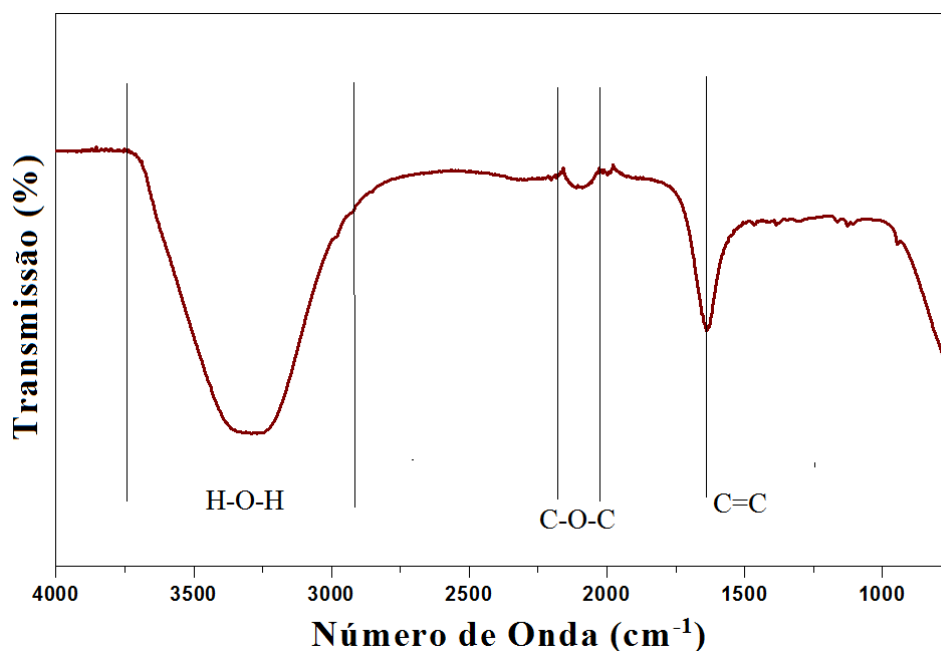


Figura 3: Espectro no FTIR com o corante extraído da *Thunbergia erecta*.

Os detalhes da estrutura e morfologia dos filmes do anodo podem ser verificados com o uso de imagens 3D obtidas no microscópio de força atômica (AFM), como mostrado na Fig. 4, que retrata as imagens AFM para um filme de  $\text{TiO}_2$ . Esta análise é essencial para a caracterização de filmes finos, estabelecendo valores para parâmetros como a rugosidade da superfície e o desempenho funcional do filme fino semicondutor. Para uma boa adsorção do corante no substrato, é necessário a presença de poros ou cavidades na estrutura do filme, que deve ser uniforme e mesoporosa ao longo de todo o substrato, sem grandes crateras ou elevações no filme (Lin *et al*, 2015), conforme pode ser observado na Fig. 4, que mostra uma superfície com inclinações suaves e topografia semiplana.

Conforme pode ser verificado, a amostra 37B (Fig. 4b) apresenta uma superfície mais homogênea que a amostra 37A (Fig. 4a), e consequentemente, demonstra melhor potencial para a adsorção do corante na superfície mesoporosa, gerando assim uma célula possivelmente mais eficiente que a amostra anterior.

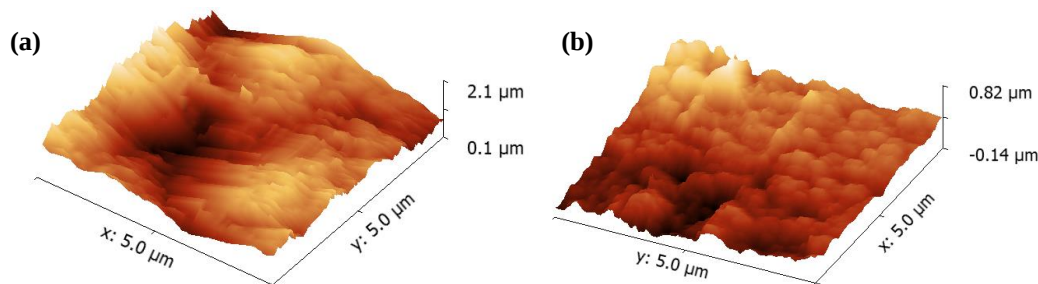


Figura 4: Imagens geradas no AFM da deposição de um filme de  $\text{TiO}_2$  (amostras 37A e 37B).

O desempenho fotovoltaico mostra quão eficientemente é promovida a transferência de elétrons através da interface de corante / semicondutor (Mehmood *et al*, 2015), e pode ser representada através da curva Corrente (I) versus

Voltagem (V) – curva I x V. A Fig. 5 mostra as curvas I x V para amostras que utilizam o corante *Thunbergia erecta*, utilizando TiO<sub>2</sub> como anodo e tinta de carbono (amostra 37A – Fig. 5a) / grafite (amostra 37B – Fig. 5b) como o catodo. A partir dos gráficos, podemos observar na Fig. 5b um valor superior de Voc (tensão de circuito aberto - *open circuit voltage*) - 420 mV juntamente com valores de Isc (corrente de curto-circuito - *short circuit current*) semelhantes - 0,04 mA. O desempenho fotovoltaico das amostras está resumido na Tabela 1, onde podemos ver parâmetros importantes, como a corrente de curto-circuito (Isc), tensão de circuito aberto (Voc), fator de preenchimento (FF) e eficiência ( $\eta$ ).

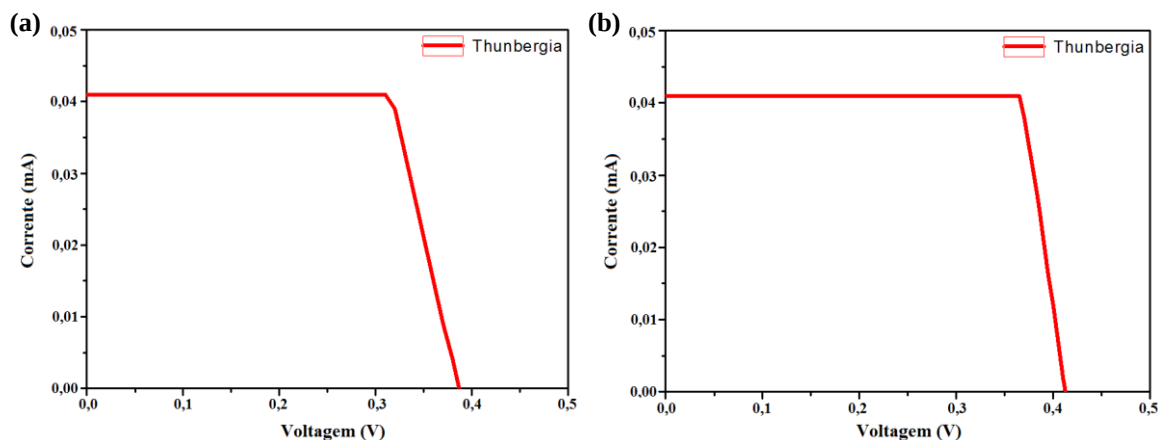


Figura 5: Curvas I-V das amostras sensibilizadas com o corante extraído da *Thunbergia erecta*.

Tabela 1 – Valores obtidos de corrente, tensão, fator de preenchimento e eficiência das DSSC's.

| Corante                        | Isc (mA) | Voc (V) | FF   | $\eta$ (%) |
|--------------------------------|----------|---------|------|------------|
| <i>Thunbergia erecta</i> (37A) | 0,041    | 0,38    | 0,82 | 0,02       |
| <i>Thunbergia erecta</i> (37B) | 0,041    | 0,42    | 0,89 | 0,05       |

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, mostramos o comportamento microestrutural, morfológico e eletroquímico de diferentes filmes finos compostos por semicondutores nanoestruturados e sensibilizados pelo corante orgânico extraído da planta manto-de-rei (*Thunbergia erecta*). A análise no FTIR do filme do anodo revestido com o corante mostra uma melhor intercalação das moléculas do corante com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, pela presença de antocianinas no mesmo, garantindo que ocorre o efeito fotoelétrico e funcionalidade da DSSC, enquanto as imagens no AFM mostraram que o método de deposição escolhido (*spin coating*), foi eficiente, pois produziu um filme mesoporoso e uniforme. O desempenho fotovoltaico mostrou que as amostras apresentaram altos valores do fator de preenchimento e tensão de circuito aberto (Voc), mas a eficiência geral foi baixa, devido aos baixos valores de corrente. Dentre as duas amostras, aquela que utilizou grafite como catodo apresentou maior valor de Voc, mostrando que este filme é mais condutivo que aquele utilizando-se a tinta de carbono. Logo, as DSSC's utilizando semicondutores nanoestruturados e corante naturais mostram alta estabilidade química por períodos prolongados, independentemente da degradação eletrolítica do eletrólito a base de iodo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelas agências brasileiras CAPES (BEX 5383 / 15-3), CNPq (304051/2014-4) e FAPERJ (E-26 / 110.087 / 2014, /213.577/2015 e /216.730/2015).

#### 6. REFERÊNCIAS

- Grätzel, Michael, *Dye-sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 4, p. 145-153, 2003.
- Jasim, K.E., *Dye sensitized solar cells - working principles, challenges and opportunities*, InTechOpen, v. 1, p. 171-209, 2011.

- D. M. Sampaio, E. Thirumal, A. L. F. de Barros, *The effect of photo-anode surface morphology and gel-polymer electrolyte on dye-sensitized solar cells with natural dyes*, Journal of Materials Science, Materials in Electronics, v. 1, p. 1-9, 2016.
- A. Subramanian, C. Ho, H. Wang, *Investigation of various photoanode structures on dye-sensitized solar cell performance using mixed-phase TiO<sub>2</sub>*, Journal of Alloys and Compounds, v. 572, p. 11-16, 2013.
- B. Liu, L. Peng, L. Facile formation of mixed phase porous TiO<sub>2</sub> nanotubes and enhanced visible-light photocatalytic activity, Journal of Alloys and Compounds, v. 571, p. 145-152, 2013.
- J. Lin et al, *A Bi-layer TiO<sub>2</sub> photoanode for highly durable, flexible dye-sensitized solar cells*, J. Mater. Chem.A, v. 3, n. 8, p. 4679-4686, 2015.
- U. Mehmood et al, *Improving the efficiency of dye sensitized solar cells by TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite photoanode*, Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications, v. 16, p. 34-42, 2015.

## 7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

# APPLICATION OF THIN FILMS IN THE MANUFACTURING OF SOLAR CELLS SENSITIZED BY THE DYE EXTRACTED FROM *THUNBERGIA ERECTA*

Daniel da Motta Sampaio, mottasampaio@gmail.com<sup>1</sup>  
Breno Christianes Ferreira, brenocferreira2009@hotmail.com<sup>1</sup>  
Rajendran Suresh Babu, ryesbabu@gmail.com<sup>1</sup>  
Ana Lucia Ferreira de Barros, ana.barros@cefet-rj.br<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Avenida Maracanã, 229, Rio de Janeiro, RJ.

**Abstract:** *Dye sensitized solar cells (DSSC's) could be considered an important energy resource in recent years due to their low manufacturing cost compared to silicon-based solar cells and thin film cells. A typical DSSC consists of three main components: a dye-sensitized semiconductor photoanode, an electrolyte with a redox couple and a conductive material in the counter electrode. Natural dyes containing anthocyanins were extracted from flowers and vegetables by simple extraction techniques and used as photosensitizers in solar cells. For this work the dye extracted from the flowers of the "king's-mantle" (Thunbergia erecta) plant was used. Films with nanostructured semiconductors were constructed and characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). FTIR spectrum were obtained after the deposition of the dye in the layer of the TiO<sub>2</sub> coated anode to identify the absorbance behavior of the various wavelengths in the infrared range, according to the vibration modes of the functional groups present in the dye molecules. Photovoltaic performance analysis was performed to understand the effect on photo-anode and interaction with the dyes on cell efficiency. The increase in short-circuit current and the chemical stability of the device reveal the promising features to extend the production of DSSC's based on natural dyes for large-scale production.*

**Keywords:** *solar cells, natural dyes, thin films, nanostructured semiconductors*